

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186593

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 04-166437

(71)Applicant : PHILLIPS PETROLEUM CO

(22)Date of filing : 24.06.1992

(72)Inventor : ASH CARLTON E
GEIBEL JON FREDERICK

(30)Priority

Priority number : 91 719852 Priority date : 24.06.1991 Priority country : US

(54) PREPARATION OF POLY(ARYLENE SULFIDE) POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To recycle waste materials into a production step by bringing a polymer mixture comprising a dihaloaromatic compd., an S source, a mol.wt. modifier and a polar org. compd. into contact with a waste material contg. a poly(arylene sulfide) polymer.

CONSTITUTION: A linear high-mol.wt. poly(arylene sulfide) polymer is obtained by bringing a polymer mixture comprising 1 mol of at least one dihaloaromatic compd., 0.8 to 2 mol of an S source, 0.05 to 4 mol of at least one mol. wt. modifier and 1 to 10 mols, per mol of the S source, of a polar org. compd. into contact with a waste material contg. a poly(arylene sulfide) polymer having a mol. wt. lower than that of the obtained poly(arylene sulfide) polymer at 170 to 325°C for 10 min to 72 hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2732551

[Date of registration] 26.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 27.07.2000

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186593

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

7167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数22(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平4-166437

(22)出願日 平成4年(1992)6月24日

(31)優先権主張番号 7 1 9 8 5 2

(32)優先日 1991年6月24日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000499

フィリップス・ペトロリウム・カンパニー
PHILLIPS PETROLEUM
COMPANY

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ
イル(番地なし)

(72)発明者 カールトン・エドウィン・アッシュ

アメリカ合衆国テキサス州シュガーラン
ド, ウィルキンス・クロッシング 119

(72)発明者 ジョン・フレデリック・ゲイベル

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ
イル, マウンテン・ロード 2600

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製方法

(57)【要約】

【目的】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製工程、特に、重合と回収の段階で、製品としてのポリマーの規格に外れているポリマーは、廃棄されるかまたは何等かの方法で処分を必要としたが、このポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの廃材料を製造工程に原料の一部としてリサイクルする。

【構成】 廃材料の流れを重合条件下に重合混合物と接触させて、普通は不合格品として廃棄されるか又は別の方法で処分されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る廃材料を使用して合格製品と比べて遜色のないポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを調製する方法が提供される。廃材料は、随意的には、環式と線状のオリゴマー、無機の塩類、極性の有機化合物(主に溶剤である)及び水を含み得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源、少なくとも一種の分子量調節剤、及び極性の有機化合物から成る重合混合物を、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを含む廃材料と重合条件下に接触させることから成る本質的に線状の高分子量ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製方法。

【請求項2】 該分子量調節剤がアルカリ金属カルボキシレート、ハロゲン化リチウム、又は水である請求項1記載の方法。

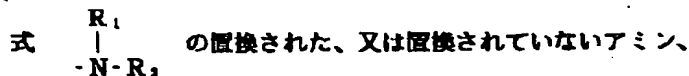
【請求項3】 該分子量調節剤がアルカリ金属カルボキシレートである請求項2記載の方法。

【請求項4】 該アルカリ金属カルボキシレートが酢酸ナトリウムである請求項3記載の方法。

【請求項5】 該分子量調節剤が水である請求項2記載の方法。

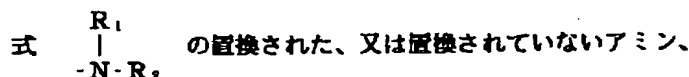
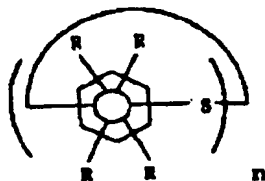
【請求項6】 廃材料のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが、製造するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーよりも低い分子量を有する請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 廃材料のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが、製造するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマ*



但し、 R_1 と R_2 は独立に水素原子、炭素原子数が1~10のアルキル基、炭素原子数が1~10のカルボン酸または炭素原子数が1~10のカルボキシレートである；アルカリ金属カルボキシレート；アルカリ金属ハロゲン化物、水または極性の有機化合物である少なくとも一種の成分を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源および極性の有機化合物から成る重合反応混合物を、製造されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーに比較して相対的に低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る廃材料、すなわち、式：

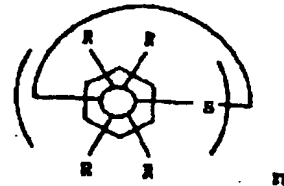


但し、 R_1 と R_2 は独立に、水素原子、炭素原子数が1~10のアルキル基または炭素原子数が1~10のカルボキシレートである；及び極性の有機化合物；と接触させることから成る低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポ

2

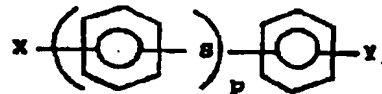
*一の分子量と等しいか、又はそれよりも大きい分子量を有する請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 該廃材料が、式：



の環式オリゴマー

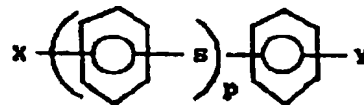
但し、 R は此の中に定義される如きものであり、そして $4 \leq n \leq 15$ である；式：



の線状のオリゴマー

但し、 $1 \leq p \leq 50$ であり、そして X と Y は独立に水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ヒドロキシ基又はその塩、環式アミド、又は

※の少なくとも一つの環式のオリゴマー、但し、 R は此の中に定義される如きものであり、そして $4 \leq n \leq 15$ である；式



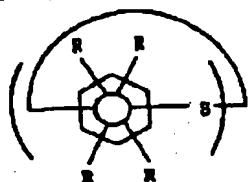
の少なくとも一つの線状のオリゴマー、但し、 $1 \leq p \leq 50$ であり、そして X と Y は独立に、水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ヒドロキシ基又はその塩、環式のアミド

リマーの製造方法。

【請求項10】 該廃材料が、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属カルボキシレート又は水である少なくとも一種の成分を含む請求項9記載の方法。

【請求項11】 少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源および極性の有機化合物から成る重合混合物を、製造されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーに比較して相対的に高い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る廃材料の流れと接触させることから成る低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの製造方法。

【請求項12】 該廃材料が式：



10

式 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -N-R_2 \end{array}$ の置換された、又は置換されていないアミン、

但し、 R_1 と R_2 は独立に、水素原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が1～10のカルボン酸または炭素原子数が1～10のカルボキシレートである；極性の有機化合物；少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物；少なくとも一種のアルカリ金属カルボキシレート；又は水；である少なくとも一つの成分を含む請求項1記載の方法。

【請求項13】 該ジハロ芳香族化合物と該硫黄源の量のモル比が約0.8/1から約2/1の範囲にある請求項1乃至12のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】 該第一の極性有機化合物と該硫黄源の量のモル比が約1/1から約10/1の範囲にある請求項1乃至13のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】 該第一と第二の極性の有機化合物の合計と該硫黄源の量のモル比が約1/1から約10/1の範囲にある請求項1乃至14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】 該廃材料が更に水を含む請求項1乃至15のいずれか一つに記載の方法。

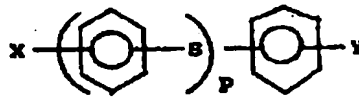
【請求項17】 該ジハロ芳香族化合物の添加と該重合条件の開始前に、該水の少なくとも一部分を除去するに足る条件下に該廃材料を該硫黄源と該第一の極性の有機化合物と接触させる請求項16記載の方法。

【請求項18】 重合の開始後に、ジハロ芳香族化合物の約40モルパーセントが転化した後の任意の時点で該廃材料を該重合混合物と接触させる請求項16記載の方法。

【請求項19】 重合の開始後の任意の時点で該廃材料を該重合混合物と、重合が終了する迄接触させる請求項1乃至15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】 該廃材料がポリ(アリーレンスルフィド)重合の終了時点で、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの回収中に希望する製品から分離された物質とし

*の環式のオリゴマー、但し、 R は此の中に定義される如きものであり、そして $4 \leq n \leq 15$ である；式



の線状のオリゴマー、但し、 $1 \leq p \leq 50$ であり、そして X と Y は独立に、水素原子、ハロゲン原子、フェノキシ基、ヒドロキシ基又はその塩、環式アミド、又は

て得られる請求項1乃至19のいずれか一つに記載の方法。

20 【請求項21】 該廃材料が予め前に製造されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを精製する工程で希望する製品から分離された物質として得られる請求項1乃至20のいずれか一つに記載の方法。

【請求項22】 該精製工程が、前に回収されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを、随意的には水の存在で極性の有機化合物の中に入れ、該ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、極性の有機化合物および随意的には水から成る液体混合物を得る為に加熱し、次いで冷却し、このようにして精製されたポリ(アリーレンスルフィド)製品を該廃材料から分離する工程から成る請求項21記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はポリ(アリーレンスルフィド)、即ち、(PAS)ポリマーに関する。一つの面では、本発明は廃材料を重合の中で反応体として用いるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製方法に関する。

【0002】本発明の一つの具体例では、廃材料が前のポリ(アリーレンスルフィド)重合の好ましくない副生物として得られる。別の具体例では、前に調製したポリ(アリーレンスルフィド)の精製中に好ましくない製品として廃材料が得られる。更に別の具体例では、廃材料は希望する製品の規格から外れた商業生産から得られた以前に調製されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーである。更に別の具体例では、調製および/または回収の段階で十分に汚染されてその為に最初に意図した用途には使えないポリ(アリーレンスルフィド)物質である。

【0003】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、一般に当該技術には周知のものであり、その高い耐薬品性と耐熱性の為に従来から有用であることが見出だされてきた。そのようなポリ(アリーレンスルフィド)ポリマ

一の調製方法が当該技術に開示されている。典型的な調製方法では、少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源及び極性の有機化合物を重合条件下に接触させる。重合中に同じく或る種の分子量増加剤を添加する場合も多い。重合が終わると、極性の有機化合物、未消費の反応体、副生物の無機の塩、及び存在するかも知れない水の混合物の中から好ましい製品が回収される。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーに対する幾つかの回収方法は、更にその他に、余り望ましくない低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)と環式オリゴマー、線状オリゴマーから望ましい高分子量の製品を分離する。時おり、回収されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは望ましい高分子量の部分から低分子量の部分、オリゴマー及び他の不純物を除去する為に精製工程に掛けられる。

【0004】商業生産の間に、時おり、望ましい製品の規格から外れたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが製造されることがある。調製および/または回収の間に、ポリマー製品はその製品の一部であると考えていなかった化合物と接触して汚染されることがある。

【0005】上述の状況の総てに於いて、望ましくない物質は何等かの方法で処分しなければならない。そのような方法としては、例えば、望ましくない物質は埋め立て地に投棄するか、又はその物質を使用に耐えるようにする為に他の製品とブレンドする等が考えられる。そのような望ましくない物質または廃物質の少なくとも一部を使用し、それによって物質の一部を処分する必要を無くするような方法を持つことは経済的にも又環境的にも望ましいことであろう。

【0006】原料の一部にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの廃材料を使用するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製方法を提供するのが此の発明の一つの目的である。

【0007】本発明に従えば、少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源、及び極性の有機化合物から成る重合反応混合物を、重合条件下にポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料と接触させることによってポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが調製される。

【0008】本発明の一つの具体例に従えば、廃材料は発明方法によって調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと比較した時に相対的に低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る。

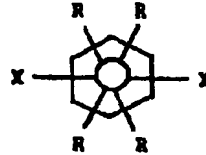
【0009】本発明の別の具体例に従えば、廃材料は発明方法によって調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと同等、若しくはそれよりも高い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る。

【0010】本発明は、普通は廃品として捨てられるか、又は別の何等かのやり方で処分される筈の材料をその後の重合に於いて望ましいポリマーの製造に使用できる方法を提供する。

【0011】本発明に従えば、ポリ(アリーレンスル

フィド)ポリマーは、少なくとも一種のジハロ芳香族化合物、硫黄源、及び極性の有機化合物から成る重合反応混合物を、重合条件下にポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料と接触させることによって調製される。

【0012】本発明の方法の中で使用できるジハロ芳香族化合物は次の式によって表わすことができる：



但し、上の式に於いて、各Xは塩素、臭素、及び沃素から構成される群から選ばれ、各Rは水素原子およびヒドロカルビル(この場合、ヒドロカルビル(炭化水素基)はアルキル、シクロアルキル、又はアリール基又はその組み合わせである、例えば、アルカリール、アラルキル等で有り得る)から構成される群から選ばれ、各分子の中に含まれる炭素原子の総数は6から約24の範囲内にある。ハロゲン原子はジハロ芳香族化合物の中のいかなる位置に有っても良いが、p-ジハロベンゼンをジハロ芳香族化合物として用いるのが好ましい。

【0013】適当なp-ジハロベンゼンの例としては、p-ジクロロベンゼン(DCB)、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-プロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨードベンゼン、1-プロモ-4-ヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソプロピル-2,5-ジプロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-ブチル-4-シクロヘキシル-2,5-ジプロモベンゼン、1-ヘキシル-3-ドデシル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクタデシル-2,5-ジヨードベンゼン、1-フェニル-2-クロロ-5-プロモベンゼン、1-(p-トリル)-2,5-ジプロモベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロロベンゼン、1-オクチル-4-(3-メチルシクロペンチル)-2,5-ジクロロベンゼン等、及びそれらの任意の二種以上の混合物が挙げられる。本発明で使用するのに好ましいジハロ芳香族化合物は、市場での入手のし易さと使用した時の効果から見て、p-ジクロロベンゼン(DCB)である。

【0014】本発明の方法の中で、いかなる適当な硫黄源でも使用することができる。適当な硫黄源は米国特許第3,919,177号明細書に開示されている。そのような適当な硫黄源には、チオ硫酸塩、チオ尿素、チオアミド、元素硫黄、チオカルバメート、金属の二硫化物とオキシ硫化物、チオカーボネート、有機のメルカプタン、有機のメルカプチド、有機のスルフィド、アルカリ金属の硫化物と水硫化物および硫化水素があるが、それらに限定されない。アルカリ金属硫化物を硫黄源として

用いるのが差し当たって好ましい。

【0015】本発明の方法の中で使用できるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びその混合物が含まれる。好ましくは、アルカリ金属硫化物は水和物または水性混合物として使用される。若しも望むならば、アルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水酸化物をアルカリ金属水硫化物と水性溶液中で反応させることによって水性溶液として調製することができる。本発明では、硫黄源として硫化ナトリウム又は水硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムの組み合わせを用いるのが好ましい。

【0016】本発明に有用な極性の有機化合物は、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの製造に用いられるジハロ芳香族化合物と硫黄源の両者に対する溶媒である。そのような極性の有機化合物には、ラクタムを含むアミドとスルホンがある。これらの極性の有機化合物には、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、N,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、スルホラン、N,N'-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、低分子量のポリアミド等が含まれる。差し当たって好ましい極性の有機化合物はNMPである。

【0017】重合反応混合物の中で、又は重合の間に他の成分を使うのも此の発明の範囲内にある。例えば、アルカリ金属カルボン酸塩、ハロゲン化リチウム、又は水などの分子量調節剤または分子量向上剤を重合中に添加、又は製造することができる。使用できる適当なアルカリ金属カルボン酸塩には、式 $R'CO_2M$ を有するような物が含まれる。但し、前記の式の中で R' は、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選ばれるヒドロカルビル基であり、 R' の中に含まれる炭素原子の数は1から約20の範囲にあり、そしてMはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれるアルカリ金属である。アルカリ金属カルボン酸塩は水和物または溶液として、または水中分散液として使用することができる。好ましいアルカリ金属カルボン酸塩は、市場での入手のし易さと使用した時の効果の点からみて酢酸ナトリウムである。

【0018】本発明の一つの具体例では、本発明に従って重合反応混合物と接触させられるポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料は、一般に本発明方法によって調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーに比較して相対的に低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る。

【0019】本発明の第二の具体例では、本発明方法に使用されるポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料は、廃材料を用いて調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポ

リマーと同等か又はそれよりも高い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから成る。

【0020】同じくまた廃材料は、例えば、環式と線状のオリゴマー、極性の有機化合物、ジハロ芳香族化合物とトリ-またはテトラ-ハロ芳香族化合物、無機の塩、ポリ(アリーレンスルフィド)の重合副生物、及びポリ(アリーレンスルフィド)の重合または回収の間に導入される種々の汚染物質を含むことができる。

【0021】廃材料は、ポリ(アリーレンスルフィド)の重合の終了の後に続く有用で望ましいポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの回収の間に、望ましくない物質(副生物)として得ることができる。ポリ(アリーレンスルフィド)の重合は、一般に当該技術の中で開示されている。例えば、米国特許第3,354,129号、同3,919,177号、及び同4,645,826号各明細書は総てポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製方法を開示する。同じく、上に引用した特許刊行物は有用なポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー製品の回収方法も開示している。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー製品を回収する別の適当な方法は、米国特許第4,415,729号明細書の中に開示されている。これらの特許刊行物の総ては種々の不純物と未反応の重合成分を含む反応混合物から望ましいポリマー製品を分離する方法を記述している。

【0022】ポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料を生産する別の方法は、既に調製され回収されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを精製する工程の中で望ましい製品から廃棄物質、即ち、廃材料を分離することである。前に調製されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの精製から得られる廃材料は、比較的低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、環式と線状のオリゴマー、無機の塩、水を含むことができる。

【0023】ポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料を得る別の方法は、販売できる製品の望ましい規格から外れていると決定された、商業生産から回収されたポリマー製品としてである。この物質は、比較的低分子量か又は高分子量のいずれかのポリマーとして何等かの別の方法で受容できる製品と為しうる物であって、先に引用した方法のように当該技術に通常の熟練度を有する人々には公知の任意の方法によって調製することができる。

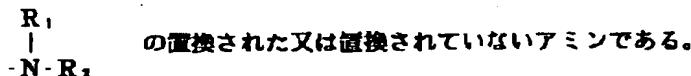
【0024】同じくまたポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料は、所望の製品の中に本来混入すべきでなかった物質と接触することによってポリマーの生産または回収の間に汚染された以外の点では許容できる製品となりうるポリマーとして得ることもできる。汚染は、例えば、ポリマーを生産設備の中の汚れた装置または表面と接触させることによって起こりうる。

【0025】本発明の方法によって調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、高分子量または低分子量のポリマーのいずれかである。本発明方法によって

調製されるポリマーを記述する時に、低分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーという言葉は、一般に、ASTM D 1238、条件316/5に従って測定した時に1000g/10分間以上から約30,000g/10分間の範囲にあるメルトフロー値を有するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを意味する。

【0026】ここに用いられている高分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーという言葉は、一般に、未硬化の状態では測定した時に、約1000g/10分間以下のメルトフロー値を有する、本質的に線状のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを指している。ここで言う“本質的に線状のポリ(アリーレンスルフィド)”は、分子中に枝別れが全く無いか、又は有ったとしてもポリマーの性質に事実上影響しない程度の少量の枝分かれを持つポリマーとして定義される。例えば、ポリ(アリーレンスルフィド)の重合方法の中で用いられるジハロ芳香族炭化水素の中に見出される程度のポリハロ芳香族炭化水素の不純物の量ならば、結果として得られるポリ(アリーレンスルフィド)を本質的に線状の定義の範囲外に有らしめるには不十分であろう。

【0027】ポリ(アリーレンスルフィド)廃材料の中に存在し得る一つの成分は、本発明の方法によって調製されるポリマーよりも比較的低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーである。ここで廃材料に言及する時に用いられる“比較的低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー”という言葉は、廃材料に含まれるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが本発明の方法から得られる望ましいポリ(アリーレンスルフィド)製品の分子量よりも低分子量の物であることを示すのである。望ましい製品よりも低分子量の物であるいずれのポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー部分も使用できるが、廃流中のこのような比較的低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、それが分離された所望の製品の中のその廃材料の包含が恐らく望ましい製品の性質に悪い影響を与えるであろう程度に十分に低い分子量*



但し、上の式に於いて、 R_1 と R_2 は独立に水素原子、炭素原子数が1~10のアルキル基、炭素原子数が1~10のカルボン酸及びその塩から選ばれる。

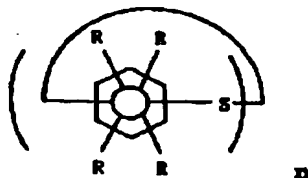
【0033】廃材料は随意的には、未反応の重合反応体と重合調節剤のような他の成分を含むことがある。例えば、アルカリ金属カルボン酸塩は米国特許第3,919,177号明細書に開示されるように重合調節剤として使用することができ、従って廃材料の中に存在し得る。ハロゲン化リチウムも同じく重合調節剤として用いることができ、従って廃材料の中に存在し得る。同じく、廃材料は重合の間に調節剤として、又は重合反応の間に製造された他の反応体と一緒に添加された、又はポリマーの

*のものであろうと想像される。このようにして本発明方法の操業の経済性が最適化される。一般に、望ましくない物として系外に分離される比較的低い分子量のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、夫れぞれASTM D 1238、条件316/0.345及び条件316/5に従って測定した時に、それが分離された所望の製品の押出量と溶融流量よりも少なくとも50%大きい押出量と溶融流量を持つだろう。

【0028】廃材料は発明方法によって調製されるポリマーと同等か、若しくは其れよりも高い分子量を持つポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを含む場合がある。

【0029】廃材料の中に存在し得る他の成分は、環式および/または線状のオリゴマーである。そのような環式のオリゴマーは、一般に下記の式を持つだろう。

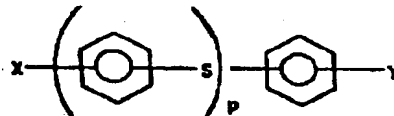
【0030】



但し、 R は先に定義した通りのものであり、そして $4 \leq n \leq 15$ である。

【0031】廃材料に含まれる線状のオリゴマーは、一般に下記の式を持つだろう。

【0032】



但し、上記の式で X と Y は重合の副生物として発生する末端基である。典型的に存在するであろう末端基は、水素原子、ハロゲン原子、チオールとその塩、フェノキシ基、ヒドロキシルとその塩、環式のアミド基および式

回収の間に添加された若干量の水を含む場合がある。

【0034】廃材料は重合および/または回収の間に汚染された、何等かの別の方法で十分に許容できる物と為し得るポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを含むことができる。本発明の中で使用される廃材料が、重合中に重合の連鎖停止剤として作用するような成分を含むべきではない点に留意すべきである。例えば、廃材料は有意的な量のチオフェノールを含んではならない。

【0035】例えば、蒸留、溶剤抽出、及び濾過などの種々の方法によって除去された一つ又はそれ以上の成分を予め含んでいた廃材料を利用することも本発明の範囲内にある。

【0036】一般に、重合のプロセスに用いられる反応体の比率は広い範囲に変化し得る。ジハロ芳香族化合物の量と硫黄源の量のモル比は、約0.8/1から約2/1の範囲にするのが好ましい。若しも分子量調節剤としてアルカリ金属カルボキシレート(カルボン酸塩)を用いるならば、アルカリ金属カルボン酸塩とジハロ芳香族化合物のモル比は約0.05/1から約4/1の範囲内にするのが好ましい。

【0037】使用される極性の有機化合物の量は重合中に広い範囲に亘って変化し得る。しかしながら、極性の有機化合物の量と硫黄源の量のモル比は、重合中は1/1から10/1の範囲にあるのが好ましい。

【0038】重合反応混合物と接触させられる廃材料の量は広い範囲に亘って変化し得る。一般に、使用される廃材料の量の上限は、工程に使用する容器による種々の制限、例えば、反応容器の体積の制限または固体の取り扱い装置(貯蔵、運搬などの)による制限などによって課せられるであろう。

【0039】若しも廃材料が重合反応混合物の中で使用されるジハロ芳香族化合物または他の成分を含むならば、使用される廃材料の量は、上述した反応体の相対的な量に関する全般的なガイドラインが守られるように、反応混合物の成分との組み合わせの中で制限されるべきである点に留意する必要がある。廃材料は幾つかの反応体の量を含み得るから、重合混合物にその特定の反応体のいかなる追加量も加える必要が無い場合がある。若しも、高分子量のポリ(アリーレンスルフィド)廃材料をポリ(アリーレンスルフィド)重合に添加するならば、発明のプロセスが最初に目的とした分子量を有するポリマーを生産できるように、添加する廃材料の量を重合混合物の液体-液体の相分離を引き起こすのに必要な所要量を決して越えないようにするのが好ましいことにも留意すべきである。

【0040】反応混合物の各成分は互いに任意の順序で接触させることができる。一般に、廃材料は重合反応混合物の成分と、重合の前または重合の間の任意の時点で接触させることができる。若しも、廃材料が有意量の水を含むならば、ジハロ芳香族化合物の添加と重合の開始の前に少なくとも水の一部を除去するに足る条件の下に、廃材料を硫黄源と極性の有機化合物と接触させるのが好ましい。或るいはそれとも、水を含む廃材料の添加が重合に悪い影響を与えないように、重合中の遅い時点で廃材料を添加するのが好ましい。若しも、水を含んだ廃材料を重合の開始後に添加しなければならない時は、廃材料の添加前にジハロ芳香族炭化水素モノマーの少なくとも40%の転化が起こった後に添加するのが好ましい。

【0041】廃材料を重合反応混合物と接触させるのは、重合が終了する迄に廃材料と重合反応混合物が十分に反応するだけの余裕がある終了前の時点にするのが好

ましい。従って、廃材料は重合の終了の少なくとも30分前に重合反応混合物と接触させるのが差し当たって好ましい。

【0042】ここで用いられているような“重合の開始”という言葉は、重合反応混合物が初めて重合を開始するのに十分な重合条件を受ける時刻として定義される。ここで用いられているような“重合の終了”という言葉は、重合を有効に続けさせるのに必要な条件を除去しても良いと確信を以て言えるステップを取る時点、例えば、重合混合物からポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの回収が始まって最早重合を存続させる必要が無くなった時点として定義される。重合の終了という言葉の使用は必ずしも重合反応成分の完全な反応が起こったことを意味しないことに留意すべきである。同様に、ここで用いられる重合の終了という言葉は、必ずしも反応体の重合が最早それ以上は起こり得ないことを意味しないことにも留意すべきである。一般には、経済的な理由から重合が事実上終了した時点で、即ち、重合をそれ以上続けることによって得られるであろうポリマーの分子量の増加が更に重合を続行する事を正当化する程に意味があるとは言えなくなった時点でポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの回収が始まるのが典型的なケースである。

【0043】重合を実施する時の反応温度は広い範囲に亘って変化し得るけれども、一般にそれは約170°C(347°F)から約325°C(617°F)の範囲内に、好ましくは約200°Cから約290°Cの範囲内にある。反応時間は、部分的には反応温度に依存して広い範囲に変化し得るが、しかし一般には、約10分間から約72時間の範囲内に、好ましくは約1時間から約8時間の範囲内にある。反応の圧力は、極性の有機化合物とジハロ芳香族化合物を事実上、液相に保持するのに足る圧力であるべきである。

【0044】本発明に従って調製されるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、当該技術に通常の熟練を有する者にとって周知の任意の方法によって回収することができる。本発明に従って調製される望ましいポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの回収の間に、その後の重合に使用するポリ(アリーレンスルフィド)の廃材料を得ることも此の発明の範囲内にある。このような方法で、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの製造から生ずる廃材料の一部は、そのような廃材料の少なくとも一部を廃棄処分する必要を避けて連続してその後の重合の中で使用することができる。

【0045】以下の実施例は、発明を更に具体的に例示する為に提供されるものであって、決して発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0046】

【実施例】以下の実施例に於いて、10分間当たりのグラム数(q/10分間)として報告されるポリマーの押出量

は、ASTM D 1238、条件316/0.345に従って測定された。押出量を測定する為に使用したオリフィスは、直径が 2.096 ± 0.005 mmで、長さは 31.75 ± 0.05 mmのものであった。q/10分間の単位で表示されるポリマーのメルトフロー(溶融流れ)値はASTM D 1238、条件316/5の方法によって測定された。メルトフロー値を測定する為に使用したオリフィスは、直径が 2.096 ± 0.005 mmで、長さは 8.000 ± 0.025 mmのものであった。

【0047】ポリ(フェニレンスルフィド)(PPSと略称)の分子量測定は、水素炎イオン化検出器を用いて特殊構造の高温ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)装置の上で行なった。GPC分析は、1-クロロナフタレンの中で 220°C で実施した。結果は重量平均分子量(Mw)を用いて報告されている。分子量値はポリスチレン校正標準に基づいている。分子量分布の特性を表示する為に、試料の中に見出だされた低分子量物質の量を100~10,000q/モルの範囲内にある物質の重量パーセントを用いて記述した。

【0048】以下の実施例の幾つかはPPS重合の中で異なるタイプの粒子サイズの細かい廃材料(以下、微粒子の廃材料と呼ぶ)を使用した。以下の実施例の中で使用される廃材料は、“細かい”又は“微粒子の”材料という言葉を用いて記述されているが、発明のプロセスの中で使用されるポリ(アリーレンスルフィド)廃材料は重合混合物に添加することができる物であれば、いかなる形式または相にあって良いことを認識すべきである。微粒子の形であれ、ポリマー粒子が極性の有機化合物から成る液体中に分散されたスラリーの形式であれ、固相にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを含む廃材料を添

加するのが便宜上好ましい。

【0049】

【実施例1】この実施例は、米国特許第3,919,177号明細書の中に開示された方法に従ってポリ(p-フェニレンスルフィド)ポリマー(PPS)を調製する一般的な方法と重合の粗生成物を顆粒の高分子量製品と微粒子の低分子量製品に分離する方法に就いて記述する。この典型的なPPS調製では、419.8モルの水性の水酸化ナトリウム(NaSH)、428.2モルの水性の水酸化ナトリウム(NaOH)、合計で1400モルのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の一部、及び127.3モルの水性の酢酸ナトリウム(NaOAc)の混合物を攪拌幾の付いた反応器の中で加熱し、反応水の一部を脱水段階で除去した。

【0050】脱水段階の後、426.4モルのp-ジクロロベンゼン(DCB)と1400モルのNMPの残りの部分を脱水した混合物に加え、全混合物を重合条件(265.6°C)に加熱してPPSを製造した。重合が終了したら、反応器を約 93°C まで冷却して顆粒のPPSと液体中に分散した微粒子の物質から成る混合物を製造し

た。次に、反応器から内容物を取り出し易くする為に、反応器の混合物に393モルのNMPを添加した。

【0051】反応器の粗生成物を粗いメッシュ(120メッシュ)の濾過器の上で濾過して顆粒のPPS製品を取り除いた。更に追加の983モルのNMPを反応器に加え、次にそのNMPを粗い濾過器の上で固体のPPSを濯ぐのに使用した。濾液、細かい固体の混合物及び塩類(主としてNaOAcとNaCl)、NMP(NMPの濯ぎ液を含む)、DCB、水及び反応の副生物から成る液体の混合物をここでは“粗濾液”と呼ぶことにする。粗濾液を細かいメッシュの濾過器の上で濾過して固体粒子を分離し、固体粒子を、例えば水のような溶剤を用いて洗浄して残留する塩類を除去したら、次いで固体を真空オーブンの中で 60°C で乾燥した。濾過され、洗浄され、乾燥された固体のポリ(アリーレンスルフィド)物質をここでは“洗浄したPPSの細分(ファイン)”と呼ぶことにする。

【0052】

【実施例2】この実施例はPPSの重合と回収から得られたPPSのファインを別のPPS重合に添加した時の効果に就いて記述する。対照PPS重合実験1は1リットル容の攪拌したオートクレーブの中で実施した。73.4重量%のNaSHを含む水性混合物として1.0q-モルのNaSH、1.02q-モルのNaOH及び2.00q-モルのNMPをオートクレーブに装入した。オートクレーブを窒素でフラッシュした後、攪拌したオートクレーブを加熱し、脱水を行なった。

【0053】脱水した後、1.03q-モルのDCBと1.00q-モルのNMPを脱水した混合物に添加し、反応器を 235°C に加熱し、その温度で1時間保持した。次に、反応器を 265°C に加熱し、その温度で2時間保持した。次いで、反応器を冷却し、蓋を開いて内容物を取り出した。製品混合物は灰色で乾燥した感じのケーキであった。製品を蒸留水を用いて $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度で8回洗浄し、次に濾過してポリマー製品を回収した。乾燥した後押出量が34.7q/10分のPPS大凡そ106qを得た。

【0054】発明実験2は実験1に就いて述べた手順を用いて行なったが、例外として今回は、DCBを装入した後に酢酸ナトリウムで調節したPPS重合から得られた洗浄したPPSファインAの大凡そ5qを反応器に添加した。洗浄したPPSのファインAは重量平均分子量Mwが38000q/モルで、100~10,000q/モルの範囲にある低分子量部分は29.0重量パーセントであった。実験1と2から得られた製品の比較を表Iに示す。両性品とも本質的に同じ押出量、同じMw、同じ低分子量物質含有量を持っている。重合実験2の中で洗浄したPPSのファインを添加した時は、実験1と比較して低分子量のPPSを増加すること無しに製品収率が増

【0055】

表 1

PPSの重合

実験	洗浄したPPSファインA		押出量 g/10分	PPS製品		低分子量*
	重量, g	添加点		g	g/モル	
1	無し(対照)	—	34.7	106	25.600	24.1
2	5	DCB装入後	34.9	109.1	26.800	22.9

注)*

100~10,000g/モルの範囲内の分子量を持つ低分子量物質の重量%

【0056】

【実施例3】洗浄したファインの添加量水準を色々に変えた時の効果と、重合の間にファインを添加する時点を色々に変え時の効果を実証する為に幾つかのPPS重合実験を行なった。実施例1に記述したのと同じ手順を用いて、別のPPS粗濾液から洗浄したPPSのファインBを調製した。洗浄したPPSファインBのMwは、31,100g/モルで、100~10,000g/モルの範囲にある低分子量部分の比率は37.9重量パーセントであった。洗浄したPPSのファインBのGPC分析による分子量分布を図1に示す。

【0057】PPS重合実験3と4はファインを添加せずに行なった対照実験である。これらの実験は、265℃に於ける温度の保持時間を2時間ではなくて3時間とした以外は、実施例2の実験1の手順と類似した方法で行なった。これらの実施例の総ては、実験1と2を除いて265℃に於ける保持時間を3時間とした。

【0058】発明実験5、6、7は、洗浄したPPSファインBをNMP・DCB装入の直後に添加水準を三通りに変えて添加した実験である。実験5では、0.75g・モルのNMPの中に溶解した1.01g・モルのDCBを脱水した混合物に装入し、続いて0.25g・モルのNMPに溶解した洗浄したPPSのファインBを5.4g添加し、その後に10gのNMPを用いて溜いだ。添加用シリンダーの中に幾らかのファインが残った。これらのファインを回収し、秤量し、それが0.6gの重さがあることを見出した。従って、実際に重合に添加されたファインの量は、4.8gであると計算された。

【0059】実験6では、0.50g・モルのNMPに溶解した1.01g・モルのDCBを脱水した混合物に添加し、続いて0.50g・モルのNMPに溶解した洗浄したPPSのファインBを加え、その後に20gのNMPを用いて溜いだ。重合に実際に添加された洗浄したPPS

のファインの量は10.32gであった。実験7では、0.25g・モルのNMPに溶解したDCBを脱水した混合物に装入し、その後続いて0.75g・モルのNMPに溶解した洗浄したPPSのファインBを27.0g添加し、最後に0.5g・モルのNMPを用いて溜いだ。実際に重合に装入された洗浄したPPSファインの量は22.83gであると計算された。

【0060】実験8と9では、重合中の時間的に遅い段階で、洗浄したPPSのファインBを添加した。実験8では、0.75g・モルのNMPに溶解した1.01g・モルのDCBを脱水が終わった後に反応器に装入し、235℃で1時間保持した後に0.25g・モルのNMPに溶解した洗浄したファインBの5.4gを混合物に装入し、最後に10gのNMPを用いてリンスした。実際に添加されたファインの量は4.66gと計算された。実験9では、0.75g・モルのNMPに溶解した1.01g・モルのDCBを脱水した混合物に添加し、265℃で合計3時間の保持時間のうちの初めの1時間後に、0.025g・モルのNMPに溶解した5.4gの洗浄したファインBを混合物に装入し、最後に10gのNMPを用いてリンスした。実際に重合に添加されたPPSのファインの量は5.06gと計算された。

【0061】この実施例からの実験は表IIに要約されている。実験5、6、7の中でPPS重合に添加するファインの添加量を増加して行くと、対照実験3と4と比較して単離されるポリマーの量的水準の増加が齎られ、ポリマーは本質的に同じ押出量と同じ分子量を持っている。重合の後段で洗浄したPPSファインを添加すると、対照実験3と4と比較して単離されるポリマーの水準に増加が見られ、ポリマーの押出量と分子量には何等の有意的な変化は認められなかった。

【0062】

表 11
PPSの重合

実験	洗浄したPPSのファインB		押出量 g/10分	PPS製品		M _w g/モル	低分子量* 重量%
	g	添加時点		g			
3	無し	対照	18.4	103.5	29,100	19.9	
4	無し	対照	10.2	100.9	32,400	16.1	
5	4.8	DCB添加後	18.7	105.9	30,700	17.9	
6	10.32	DCB添加後	17.1	111	30,800	17.0	
7	22.83	DCB添加後	16.9	122.8	29,000	17.4	
8	4.66	235℃の後	16.4	104.8	31,800	16.1	
9	5.06	265℃で1時間 保持した後	10.7	106	31,100	18.2	

注) *

100~10,000g/モルの範囲内の分子量を持つ低分子量物質の重量%

実験3からの対照ポリマー(図2)と実験6からの発明ポリマー(図3)のGPC分析による分子量分布は本質的に同じである。洗浄したPPSファインBと対照PPSポリマーの等量の単純混合物に就いて計算した分子量分布をポリマー7(図4)に対して実験で測定した分子量分布と比較すると、ポリマー7は単純加成性から予測されたものよりも低分子量物質の含有量は少ないことを示している。

【0063】

【実施例4】この実施例は、PPS重合から回収された高濃度の濾液を別のPPS重合に添加した時の効果を示す。高濃度の濾液Cは、粗濾液のスラリーをフィルターに掛けて液体の一部を除去することによって調製した。従って、高濃度の濾液Cは、NMP、水、NaCl、NaOAc、DCB、PPSと少量の他の重合副生物から成っていた。最初の濾液のスラリーと、液体の少量を濾過し、熱水(約80℃)で洗浄し、真空オーブンの中で乾燥した濃縮物の両方の分析から、ポリ(アリーレンスルフィド)のファインの含有量は、最初のスラリーでは1.27重量パーセントで濃縮した濾液Cでは2.6重量パーセントから成ることが見出された。濃縮した濾液CからのPPSファインの洗浄した試料は重量平均分子量M_w(GPCで測定)が13,400g/モルで100~10,000g/モルの範囲にある低分子量の物質の含有量は74.0重量パーセントであった。濾液Cからの洗浄したPPSファインのGPC分析による分子量分布(図5)は大量の低分子量物質が存在することを示す。

【0064】下記の変更以外は、実験3の中で記述した

のと類似の方法で二つの発明実験を行なった。発明実験10では、0.5g-モルのNMPの中に溶解した1.01g-モルのDCBを脱水した混合物に装入した。次に、120gの濃縮した濾液Bと1.0g-モルのNMPを一緒に反応器の混合物に装入した。

【0065】濃縮した濾液の中に含まれるPPSファインの量を計算する為に、濃縮した濾液の一部40gを80℃の脱イオン水を用いて4~5回水洗浄し、濾過し、真空オーブンの中で100℃で一晩中乾燥すると、1.04gのPPSファインが得られた。120gの濃縮した濾液を使用したから、計算上は約3.1gのポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが装入した濾液の中に存在したことになる。実験11では、120gの濃縮した濾液(約3.1gのPPSファインを含む)を脱水前の反応器への最初の装入物に添加した。

【0066】二つの発明実験の結果を、比較の為に実施例IIIからの対照実験3と4と共に表11に示す。実験10から得られたポリマーは対照実験よりも僅かに高い重量平均分子量M_wを持っていた。しかし、実験11から得られたポリマーは対照実験と略同じ分子量を持っていた。実験10と11からのポリマーは対照実験3と4の場合と類似した低分子量物質の含有率を持っていた。これらの実験は、PPS重合から回収された未精製の濃縮した濾液を、特に有意的なポリマーの変化無しに脱水段階または重合中の別のPPSの調製に添加することができるとを示している。

【0067】

表 I I I
PPSの重合

濃縮した濾液B							
PPS							
実験	混合物	ファイン	添加	押出量	PPS製品	M _w	低分子量*
	g	g	時点	g/10分	g	g/モル	重量%
3	無し	対照		18.4	103.5	29,100	19.9
4	無し	対照		10.2	100.9	32,400	16.1
10	120	3.1	DCB添加後	8.8	104	47,200	14.2
11	120	3.1	脱水前	18.6	103.9	32,200	16.8

注)*

100~10,000g/モルの範囲内の分子量を持つ低分子量物質の重量%

【0068】

【実施例5】この実施例はPPS回収工程からの粗濾液スラリーを高添加水準で別のPPS重合に使用した例に就いて記述する。粗濾液スラリーDは、78.70重量パーセントのNMP、4.42重量パーセントの水、0.97重量パーセントのPPSファイン、15.53重量パーセントの塩、及び0.38重量パーセントのDCBを含んでいた。スラリーDの小部分を濾過し、熱水で洗浄して分析用の洗浄したPPSファインを回収した。洗浄したPPSファインは25,100g/モルの重量平均分子量を持っていた。GPC分析による分子量分布(図6)に示されるように、スラリーDから得られた洗浄したPPSファインの55.7重量パーセントが100~10,000g/モルの範囲の分子量を持つ低分子量物質であった。

【0069】下記の変更以外は、実験3の中に記述したのと同じ方法で二つの重合を行なった。実験12では、脱水段階でNaSHとNaOHを313.4gの粗濾液のスラリーD(2.5g-モルのNMPを含む)に添加した。脱水段階の後、実験3の場合と同じようにDCBとNMPを添加した。

20 【0070】実験13では、脱水段階でNaSHとNaOHを313.4gの粗濾液のスラリーD(2.5g-モルのNMPを含む)に添加した。脱水段階の後、溶解物にDCBを、続いてその後に粗濾液のスラリーDを添加した。二つのスラリーの添加で導入されたPPSファインの合計量は4.3gと計算された。

30 【0071】表IVは比較の為に実施例3からの実験3と4の結果と一緒に二つの発明実験の結果を示す。実験3と4から得られたポリマーのGPC分析による分子量の値は、最も精確な比較の為に今回行なった再実験である。実験3と4のポリマーと比較して、実験10と11のポリマーの収量は増加し、押出量は略同じであった。

【0072】これらの結果は、NMPの代わりに脱水段階で、又は脱水と重合の両方の段階で濾液スラリーを使用してもPPSの特性に何等の有意的な変化も無しにPPSの製造が間違いなく可能であることを示している。PPS製品中の低分子量物質の量は、添加したファインを使用することによっても対照ポリマー中の低分子量物質の量以上に増加することはない。

【0073】

表 IV
PPSの重合

粗濾液D							
PPS							
実験	混合物 g	ファイン g	添加 時点	押出量 g/10分	PPS製品 g	M _w g/モル	低分子量* 重量%
3	無し.	対照	—	18.4	103.5	26.600	21.3
4	無し.	対照	—	10.2	100.9	30.400	18.4
12	313.4	3.04	脱水前	12	106.5	37.000	15.7
13	313.4	4.3	脱水前	12.6	107.6	41.900	13.7
	125.4		DCB添加後				

注) *

100~10,000 g/モルの範囲内の分子量を持つ低分子量物質の重量%

【0074】

【実施例6】この実施例では、酢酸ナトリウム・重合調節したPPS重合からのPPSファインと粗濾液を別の酢酸ナトリウム・重合調節したPPS重合へ添加した場合に就いて述べる。

【0075】実験14はファインも粗濾液のどちらも加えずに行なった対照実験である。1リットル容のチタン製オートクレーブに1.0g・モルの水性のNaSH、1.02g・モルのNaOH、0.3g・モルのNaOAc、及び2.5g・モルのNMPを装入した。オートクレーブを窒素を用いてフラッシュし、蓋を閉め、攪拌しながら加熱した。脱水の間、反応によって生じた水はガス抜き系統を通して除去した。

【0076】脱水の後に、1.0g・モルのNMPに溶解した1.01g・モルのDCBをオートクレーブに装入し、混合物を235℃に加熱し、その温度で3時間保持した。混合物を265℃まで加熱し、その温度に3時間保持した。オートクレーブを冷却した後に蓋を開いて、生成物を脱イオン水(80℃)で2回洗浄し、200メッシュのスクリーン(この実施例にとっては粗い濾過器である)の上で篩別して、スクリーンの上に留まった顆粒状の製品とスラリー中のPPSファインを製造した。顆粒状の製品とファインを夫れぞれ別々に80℃の脱イオン水で洗浄し、真空オーブンの中で120℃で一晩中乾燥した。洗浄し、乾燥した顆粒のPPS製品物質は93.4g、洗浄し、乾燥したPPSファインは9.3gの目方があった。

【0077】実験15は、DCBの装入量を1.005g・モルに減らした以外は実験14と同じ方法で行なった別の対照実験であった。発明実験16は74.34gのN

MPを用いて洗浄したPPSファイン(実施例3に述べたもの)10.8gをDCBの装入後に添加した以外は、実験14と類似した方法で行なった。DCBは0.25g・モルのNMPと一緒に装入した。ファインを添加した後、49.57gのNMPを用いてリンスした。約2.1gのファインが添加容器の中に残ったので、実際に重合に導入したファインの量は8.7gと計算された。

【0078】発明実験17は、NMP源として粗濾液のスラリーD(実施例5に記述したもの)125.38gをDCBに添加した以外は、実験14の中で述べたのと類似の方法で行なった。発明実験18では、0.5g・モルのNMPに溶解したDCBを装入した後に、80gのNMPの中に洗浄したPPSのファインA(実施例2に記述した)10.8gを添加した。大凡19gのNMPを最終のリンスとして使用した。発明実験19は、少量の(5.4g)の洗浄したファインAをDCBと一緒に加えた以外は、実験18の場合と同じようにして行なった。発明実験20は、脱水と重合の両方の段階でNMP源として粗濾液Dを使用した以外は実験17の場合と類似した方法で行なった。脱水前に313.4gの粗濾液DをNaSH、NaOH、及びNaOAcと一緒に添加し、50gの粗濾液DをDCBと一緒に添加し、その後75.38gの粗濾液Dを用いてリンスした。明らかに、反応器にとって此の重合混合物の固形分の水準は高過ぎた。何故かならば、265℃の保持の間に圧力低下がはっきりと認められ、そして反応器の蓋を開くと攪拌機の上に堆積した固体の塊が認められたから。回収されたポリマーは526g/10分という比較的高い溶融流量値を持っていた。

【0079】発明実験21は、重合混合物の攪拌を改善する為に実験20の1/2のスケールで行なった以外

は、実験20と類似していた。反応容器に、0.50g-モルのNaSH、0.51g-モルのNaOH、0.15g-モルのNaOAc、156.7gの粗濾液Dを脱水前に装入した。脱水の後に0.505g-モルのDCBと62.69gの粗濾液Dを添加した。得られたポリマーは262g/10分の溶融流量を持っていた。

【0080】これらの実験の結果は表Vに要約されている。総ての発明実験は対照実験(実験21は1/2の規模であったことを考慮すると)よりも高い全収量を持っていた。実験17、18、19、21は対照ポリマーのメ

ルトフロー値と類似したメルトフロー値を持っていた。実験16は或る未知の理由から変則であったと信ぜられ*

る。その訳は、ポリマーが対照よりも高い溶融流量値を持っていたから。前に述べたように、実験20を実施中に攪拌問題が発生した。

【0081】これらの実験は、重合から回収された比較的低分子量のPPSのファインは、濾液(この場合、PPS粒子は同じく塩類、水、及び重合の副生物を含むNMPの中に分散されている)の形、及び濾液の濃縮された形で、回収されたファインとして酢酸ナトリウムで変性した(重合調節剤として)PPS重合の中に導入することが出来、望ましいポリマーを製造できることを実証している。

【0082】

表 V

PPSの重合

実験	添加した物質			生成物, g		溶融流量	
	g	形式	添加時点	PPS		合計	g/10
				顆粒	ファイン		
1 4	無し,	対照	—	93.4	9.3	102.7	189
1 5	無し,	対照	—	92.3	9.7	102.0	225
1 6 ¹	8.7	洗浄したPPSの ファインB	DCB添加 の後	85.4	26	111.4	481
1 7	125.38	粗濾液D	DCBと一緒に	96.0	8.9	104.9	182
1 8	10.8	洗浄したPPSの ファインA	DCB添加 の後	104.3	8.8	113.1	231
1 9	5.4	洗浄したPPSの ファインA	DCBと一緒に	100	7.5	107.5	193
2 0 ²	439	粗濾液D	脱水前に DCBと一緒に	76.9	28.8	105.7	526
2 1 ³	219	粗濾液D	脱水前に DCBと一緒に	47.6	5.8	53.4	262

注)

¹ 変則実験

² 固形分含量が高すぎた為に攪拌が不十分

³ 攪拌を改善する為に0.5モルスケールで行なった以外は、実験20と類似

【0083】

【実施例7】PPSの硬化の挙動はPPSの性状の変化に極めて敏感であるから、前の実施例で調製したポリマーの幾つかは比較の為に空気中で硬化させた。アルミニ

ウムの平鍋に入れた実験1と2からの試料は強制空気循環式オープンの中で264℃で1、2、4、6時間硬化させ、溶融流量を測定した。図7の中にプロットされた結果は発明ポリマーの挙動が対照ポリマーのそれと類似

していることを示している。此のことは、PPSファインを別のPPS重合に加えてもポリマー生成物の硬化挙動に有意的な変化を与えないことを示している。

【0084】

【実施例8】この実施例は或るPPS重合から回収されたPPSファインをその後の重合に使用する例を示す。対照実験22は実験14の中に記述したのと同じように実施した。実験22のPPS製品は165g/10分の溶融流量を持っていた。洗浄したPPSのファインEは、200メッシュのスクリーンの上で濾過し、熱水で洗浄し、乾燥した後、9.6gの重量を持っていることが見出

だされた。【0085】実験22からの洗浄したPPSファインE*

表VI

PPSの重合

実験	g	添加した物質		顆粒	製品, g		溶融流量, g/10分
		形式	添加時点		PPS ファイン	合計	
22	無し	対照	-	93.1	9.6	102.7	165
23	9.60	実験22からの PPSファインE	脱水前	101.2	10.9	112.1	164
24	10.0	実験23からの PPSファインF	脱水前	84.5	26.4	110.9	235

この発明は具体例で説明する目的で詳細に互って記述してきたが、これらの実施例によって発明を限定する積もりは無く、総ての合理的な修正や変化は本発明の範囲内にカバーされるというのが本発明人の意図する処である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリ(アリーレンスルフィド)廃材料に対してゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布を描いたものである。

【図2】慣用の方法によって調製されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーのGPC分析による分子量分布を描いたものである。

【図3】本発明方法に従って調製されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーのGPC分析による分子量分布を描いたものである。

*(9.6g)は、実験23の中で脱水前に添加された。実験23は、PPSファインを添加した以外は実験22と同じように行なった。実験23の重合の生成物は164g/10分の溶融流量を持ち、回収され、洗浄された実験23からのファインFの目方は10.9gであった。

【0086】実験24は、実験23からのPPSファインF10.0gを脱水前に添加した以外は実験23に記述したのと同じように行なった。重合生成物は235g/10分の溶融流量を持っていた。

【0087】表VIに要約された三つの重合実験は、PPSファインがその後の連続する重合に用いることができ、望ましいポリマーを製造できることを示している。

【0088】

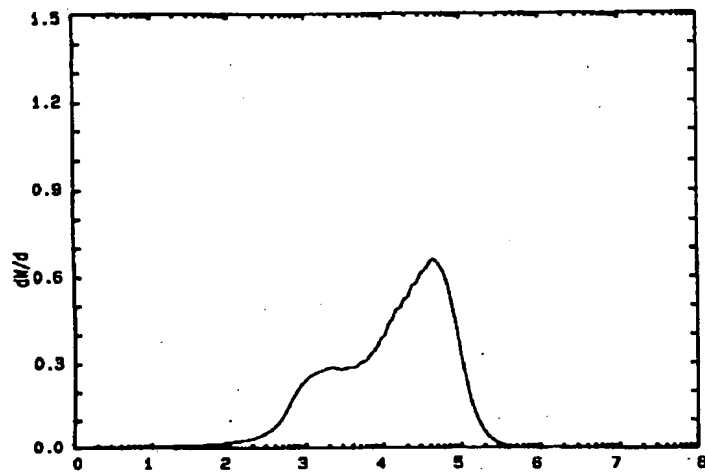
【図4】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーとポリ(アリーレンスルフィド)廃材料のGPC分析による分子量分布を数学的に組み合わせることによって調製された理論的なGPC分子量分布と、発明に従って調製したポリマーに対してGPCで実際に測定した分子量分布との比較を描いたものである。

【図5】洗浄して或る幾つかの成分を除いたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの廃材料のGPC分析による分子量分布を描いたものである。

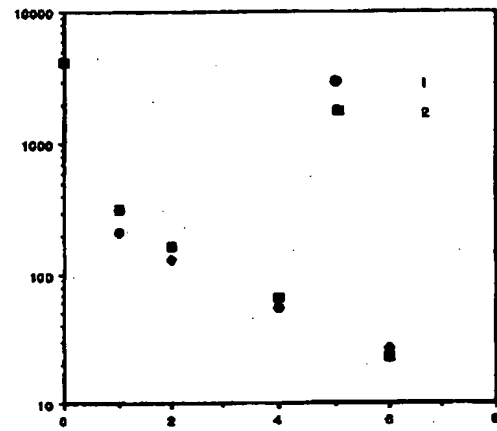
【図6】洗浄して或る幾つかの成分を除いたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの廃材料のGPC分析による分子量分布を描いたものである。

【図7】慣用の方法で調製されたポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと本発明に従って調製されたポリマーの硬化挙動の比較をグラフに描いたものである。

【図1】

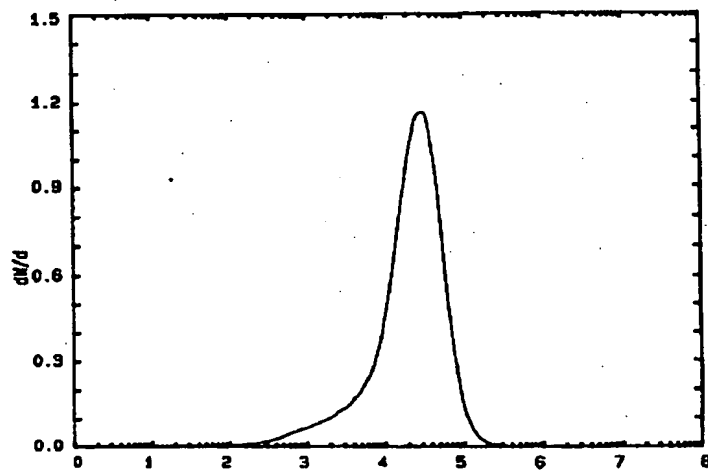


【図7】

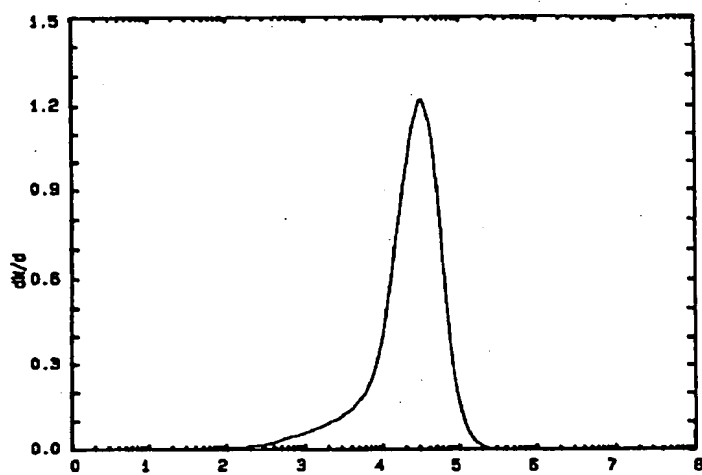


	1	2
0	4200	4200
1	211	317
2	130	132
4	55	66
6	27	23

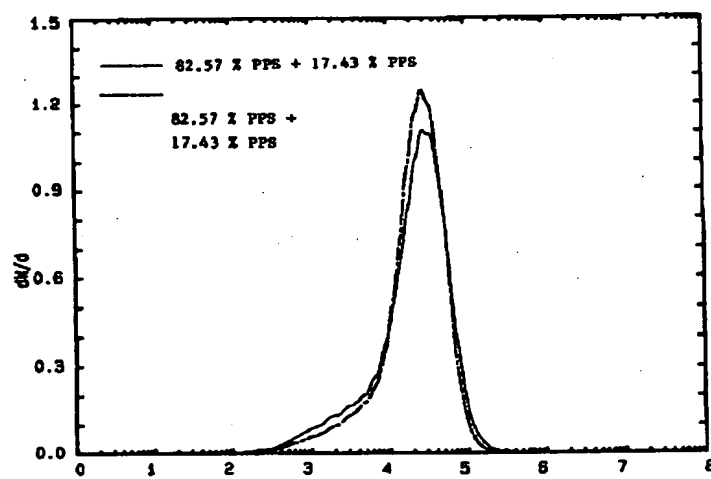
【図2】



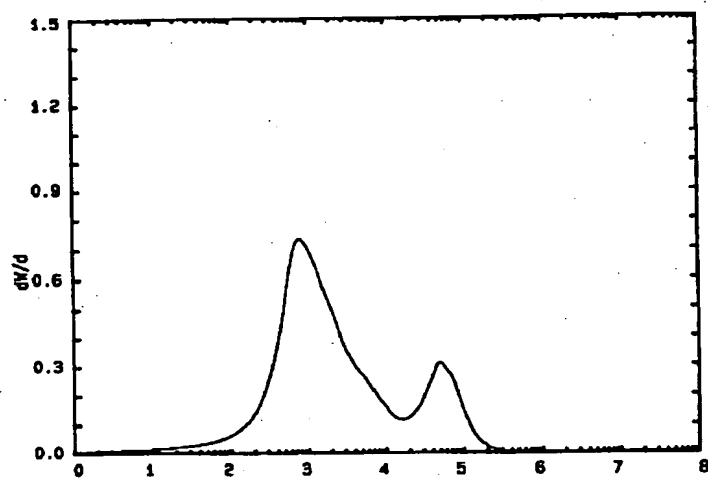
【図3】



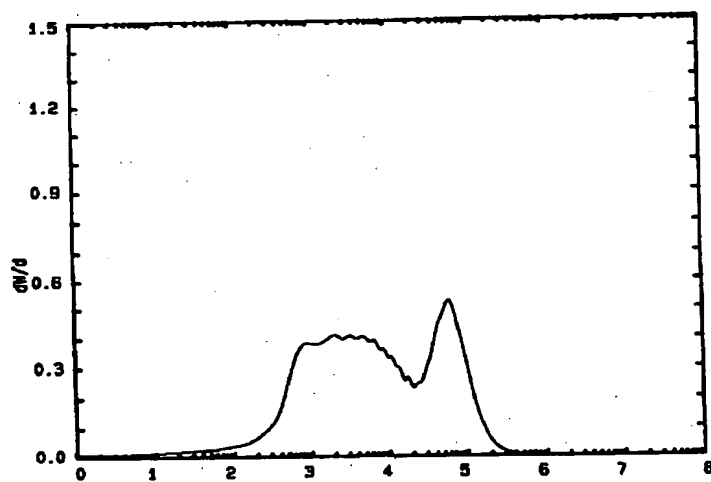
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.